



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 196 11 671 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 196 11 671.6
㉔ Anmeldetag: 25. 3. 96
㉕ Offenlegungstag: 9. 1. 97

㉙ Int. Cl.⁶:
C 08 L 3/02
C 08 L 3/04
C 08 L 31/04
C 08 L 89/00
C 08 J 3/12
C 08 J 9/16
C 08 J 5/00
C 08 J 5/18
B 29 C 45/00
B 29 C 49/00
B 29 C 47/00
B 65 D 23/00

DE 196 11 671 A 1

// C08L 23/06,23/12,25/06,29/00,33/08,33/10,35/00,67/00,77/00,C08K 3/22,3/26,3/28,3/30,3/32,3/38,B29L 22:00,7:00,23:00,31:10

㉚ Unionspriorität: ㉚ ㉛ ㉜
10.04.95 CH 01037/95 10.04.95 CH 01038/95

㉞ Anmelder:
Lay, Gustav, 79415 Bad Bellingen, DE

㉞ Erfinder:
Silbiger, Jakob, Dr., Basel, CH

㉞ Biologisch abbaubare Zusammensetzung

㉞ Biologisch abbaubare Zusammensetzung, welche die folgenden Bestandteile enthält: (i) eine Stärke mit einem Wassergehalt von 5 Gew.-% bis 40 Gew.-%; (ii) ein Protein, welches einen pH-Wert von 7 oder weniger als 7 aufweist; (iii) ein Alkanolpolymer in der Form eines partiell hydrolysierten Polyvinylacetats mit einem Hydrolysegrad von mindestens 65 Mol-%; und (iv) gegebenenfalls ein oder mehrere Stoffe ausgewählt aus der Gruppe umfassend Füllstoffe, Gleitmittel, Plastifizierungsmittel, synthetische thermoplastische Polymere, Stabilisatoren, Flammenschutzmittel, Nukleierungsmittel, Farbstoffe, Pigmente, Borverbindungen und deren Mischungen; vorzugsweise in Form von Kerzenbechern oder als schüttfähiges geschäumtes Verpackungsmaterial.

DE 196 11 671 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine biologisch abbaubare Zusammensetzung, welche insbesondere für die Herstellung von spritzgegossenen oder extrudierten Artikeln geeignet ist. Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung eine Zusammensetzung, welche für die Herstellung von spritzgegossenen oder extrudierten Wegwerf- und Verbrauchsartikel, wie beispielsweise Kerzenbecher, Reklameartikel und dergleichen oder schüttfähiges geschäumtes Verpackungsmaterial, geeignet ist. Die vorliegende Erfindung betrifft auch solche spritzgegossene oder extrudierte Wegwerf- und Gebrauchsartikel, welche aus der erfindungsgemäßen Zusammensetzung hergestellt sind. Die erfindungsgemäßen spritzgegossenen oder extrudierten Artikel zeigen ausgezeichnete physikalische Eigenschaften und sind infolge der verwendeten erfindungsgemäßen Zusammensetzung vorteilhaft herstellbar.

Wegwerf- und Verbrauchsartikel auf der Basis von biologisch abbaubaren Werkstoffen sind an sich bekannt. Im Vergleich zu den bekannten Materialien ergibt die im weiteren definierte Zusammensetzung auch Vorteile bei der Herstellung der erfindungsgemäßen biologisch abbaubaren Artikel. Ein besonderer Vorteil der erfindungsgemäßen Zusammensetzung besteht darin, daß deren Verarbeitungstemperatur gegebenenfalls auch niedrig gehalten werden kann, so daß bei der industriellen Herstellung entsprechend der angewandten Temperatur ein vergleichsweise erhöhter Durchsatz erreicht wird. Im weiteren haben Gegenstände, welche aus der erfindungsgemäßen Zusammensetzung hergestellt sind, beispielsweise dünnwandige Kerzenbecher, den überraschenden Vorteil, daß sie mit hohem Durchsatz herstellbar und bei Zugabe von wenig Flammenschutz bereits ausgezeichnet selbstverlöschend sind.

Die vorliegende Erfindung ist in den Patentansprüchen definiert. Insbesondere betrifft die Erfindung eine biologisch abbaubare Zusammensetzung, welche dadurch gekennzeichnet ist, daß diese die folgenden Bestandteile enthält: (i) eine Stärke mit einem Wassergehalt von 5 Gew.-% bis 40 Gew.-%; (ii) ein Protein, welches einen pH-Wert vom 7 oder weniger als 7 aufweist; wobei das Gewichtsverhältnis des trockenen Proteins zur trockenen Stärke 0.05 : 99.95 bis 40 : 60, vorzugsweise 0.05 : 99.95 bis 25 : 75 beträgt und (iii) ein Alkenolpolymer in der Form eines partiell hydrolysierten Polyvinylacetats mit einem Hydrolyisierungsgrad von mindestens 65 Mol.-%, wobei das Alkenolpolymer in einer Konzentration von 5–50 Gew.-%, vorzugsweise von 10–35 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, anwesend ist; und (iv) gegebenenfalls ein oder mehrere Stoffe ausgewählt aus der Gruppe umfassend Füllstoffe, Gleitmittel, Plastifizierungsmittel, synthetische thermoplastische Polymere, Stabilisatoren, Flammenschutzmittel, Nukleierungsmittel, Farbstoffe, Verschäumungsmittel und deren Mischungen.

Die Zusammensetzung kann als pulverige Mischung, als Granulat, beispielsweise hergestellt durch Extrusion in einem Extruder, als Schmelze oder als ein daraus hergestellter Gegenstand, beispielsweise als spritzgegossener oder extrudierter Gegenstand, vorliegen.

Die hierin verwendeten Stärke hat einen Wassergehalt von etwa 5 Gew.-% bis etwa 40 Gew.-%, vorzugsweise 6 Gew.-% bis 30 Gew.-%. Meist bevorzugt ist ein Wassergehalt von 10 Gew.-% bis 22 Gew.-%.

Der hierin verwendete Begriff "Stärke" bezieht sich auf pflanzliche Stärke, wie diese beispielsweise aus Kartoffeln, Weizen, Mais, Hafer, Reis oder andern Stärke enthaltenden Pflanzen gewonnen wird. Solche Stärke enthält vorwiegend Amylose und Amylopectin. Kartoffelstärke enthält in der Regel etwa 30 Gew.-% Amylose während gewisse Maissorten beispielsweise 75 Gew.-% oder mehr Amylose enthalten oder nahezu vollständig aus Amylopektin bestehen können. Die Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung kann mit all diesen Stärkearten hergestellt werden. Bevorzugt sind Maisstärke und Kartoffelstärke und insbesondere Kartoffelstärke, da diese besonders gut verarbeitbar ist und durchscheinende Artikel mit nur wenig oder ohne Eigenfarbe ergibt, was für Kerzenbecher und andere geformte Gegenstände von besonderer Wichtigkeit ist. Kerzenbecher hergestellt aus der erfindungsgemäßen Zusammensetzung zeigen überraschende optische Effekte im Zusammenhang mit Licht, z. B. einer brennenden Kerze.

Der hierin verwendete Begriff "Stärke" umfaßt ebenso chemisch veränderte Stärke, beispielsweise Stärkee-ster, vorzugsweise Stärkeacetate, soweit der Substitutionsgrad des Stärkederivats den Wert von 0.05 nicht übersteigt.

Das Protein der Komponente (ii) ist vorzugsweise pflanzliche oder tierische Gelatine oder ein Kasein, vorzugsweise Gelatine, jedoch sind alle kommerziell erhältlichen Proteine, verwendbar. Proteine sind Polypeptide, welche Carboxylgruppen sowie Aminogruppen als Seitengruppen in demselben Molekül enthalten. Proteine sind deshalb amphoter und weisen einen sogenannten Isoelektrischen Punkt auf, bei welchem die im Molekül vorhandenen negativen und positiven elektrischen Ladungen gleich groß sind. Für Gelatine beispielsweise, je nach der Art der Herstellung, ist dieser Isoelektrische Punkt beim Säurewert (pH) von etwa pH 4.7 bis pH 5.0. Für Gelatine gilt im weiteren, daß alle vorhandenen Säuregruppen bei etwa pH 6.5 neutralisiert sind. Ein Protein, welches einen pH von etwa 4 bis etwa 7 aufweist, ist deshalb mit Bezug auf die im Protein enthaltenen Carboxylgruppen ein Proteinsalz. Erfindungsgemäß bevorzugt ist ein Proteinsalz mit einem pH von 5 bis 7, vorzugsweise von 5.8 bis 7.

Bevorzugt ist das Natriumsalz, Kaliumsalz oder Kalziumsalz. Bevorzugt ist ein Gewichtsverhältnis des trockenen Proteins zur trockenen Stärke in der Stärke/Protein Zusammensetzung von 1 : 99 bis 20 : 80, insbesondere 1 : 99 bis 9.5 : 90.5, insbesondere 1 : 99 bis 8.5 : 91 : 5, und insbesondere 3 : 97 bis 6 : 94.

Die Komponenten (i) und (ii) zusammen sind in der gesamten Zusammensetzung vorzugsweise mit einem Gewichtsanteil von mindestens 30 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 40 Gew.-% und vorzugsweise von mindestens 50 Gew.-% anwesend, berechnet auf das Gesamtgewicht der Trockensubstanz dieser beiden Komponenten.

Alkenolpolymere der Komponente (iii) im Sinne der vorliegenden Erfindung sind partiell hydrolysierte Polyvinylacetate mit einem Hydrolyisierungsgrad von 65 Mol.-% bis 100 Mol.-%. Diese Polymere sind als

Polyvinylalkohole bekannt und sind je nach dem Hydrolysierungsgrad wasserlöslich. Wasserlösliche Polyvinylalkohole sind in der Regel in ihrer reinen Form nicht mehr thermoplastisch und werden mit Zusätzen von an sich bekannten Plastifizierungsmitteln verarbeitet. Polyvinylalkohole der Komponente (iii) mit einem Hydrolysierungsgrad von 75–99 Mol-%, vorzugsweise 87–98 Mol-%, insbesondere 75–89 Mol-% und 96–99 Mol-% und einem Molekulargewicht von etwa 15'000 bis 240'000, vorzugsweise 15'000 bis 180'000, vorzugsweise 40'000 bis 110'000, vorzugsweise 40'000 bis 80'000, sind infolge ihrer biologischen Abbaubarkeit bevorzugt.

Alkenolpolymere verwendet man vorzugsweise in einer Konzentration von 5–40 Gew.-%, vorzugsweise von 5 bis 35% und vorzugsweise von 10–25 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung.

Die Trockensubstanz aller unter Komponente (iv) genannten Additive beträgt 0.2% bis 50%, und vorzugsweise 0.5% bis 30%, vorzugsweise 1.0% bis 20%, vorzugsweise 1.0% bis 10% bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung.

Füllstoffe sind beispielsweise Magnesiumoxid, Siliziumoxid oder Aluminiumoxid, wobei diese vorzugsweise in einem Gewichtsanteil von 3–20%, vorzugsweise 3–12%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung, anwesend sind.

Gleitmittel sind beispielsweise Aluminiumstearat, Magnesiumstearat, Lecithine oder Mono- oder Diglyceride, welche vorzugsweise in einer Konzentration von 0.5 bis 4 Gew.-%, vorzugsweise in einer Konzentration von 0.7 bis 1.5 Gew.-%, anwesend sind.

Plastifizierungsmittel sind beispielsweise Polyalkylenoxide, vorzugsweise niedermolekulare Polyäthylenglykole oder Polypropylenglykole, Äthylenglykol, Propylenglykol, Sorbitol, Glycerin, Glycerinmono-, di- oder triacetat, Harnstoff, Pentaerithrit, Triäthylcitrat, Tributylcitrat, sowie weitere an sich bekannte Plastifizierungsmittel, welche in einer Konzentration von 0.5–25 Gew.-%, vorzugsweise 1.0 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 1.0 bis 10 Gew.-% zugesetzt werden, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung.

Synthetische thermoplastische Polymere sind vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe der Polyolefine, vorzugsweise Polyäthylen oder Polypropylen; Polyvinylacetate und partiell hydrolysierte Polyvinylacetate; Polystyrol; Polyacrylsäureester; Polymethacrylsäureester; thermoplastische Polykondensate, vorzugsweise Polyester und Polyamide; Alkylen/Acrylsäure-Copolymere oder Alkylen/Methacrylsäure-Copolymere, vorzugsweise Äthylen/Acrylsäure-Copolymere; Alkylen/Maleinanhidrid-Copolymere; Alkylen/Vinylalkohol-Copolymere, vorzugsweise Äthylen/Maleinanhidrid-Copolymere und Äthylen/Vinylalkohol-Copolymere.

Bevorzugt sind biologisch relativ schnell abbaubare Polyester wie beispielsweise Polylactone, vorzugsweise Polycaprolacton. Andere an sich bekannte kommerziell erhältliche Polyester oder Polyamide können, insbesondere infolge der großen exponierten Oberfläche der Polymere während des Abbaus, ebenso für den erfindungsgemäßen Zweck verwendet werden. Die Zeit bis zum vollständigen biologischen Abbau dauert allerdings in der Regel länger, verglichen mit Polycaprolacton. Bevorzugte Copolymere sind Äthylen/Acrylsäure-Copolymere in welchen die Carboxylgruppen teilweise in Salzform, vorzugsweise als Alkalisalz, vorliegen können.

Von den Alkylen/Vinylalkohol-Copolymeren sind die Äthylen/Vinylalkohol-Copolymere bevorzugt, vorzugsweise solche mit einem Vinylalkoholanteil von mindestens 50 Mol-%, vorzugsweise mindestens 58 Mol-%. Meist bevorzugt ist ein Vinylalkoholanteil von 65 Mol-% bis 85 Mol-%. Äthylen/Vinylalkohol-Copolymere verwendet man vorzugsweise im Gemisch mit Polyvinylalkohol.

Bevorzugt sind Polymere mit einem Erweichungspunkt von 260°C oder niedriger, vorzugsweise von 240°C oder niedriger und besonders bevorzugt mit 210°C oder niedriger. In der Regel liegt der bevorzugte Erweichungspunkt für die synthetischen Polymere bei 110°C bis 210°C. Polycaprolactone können jedoch schon bei 60°C verarbeitet werden, so daß die untere Temperaturgrenze der Polymere bei etwa 60°C liegt.

Die vorgenannten thermoplastischen Polymere und Copolymere sind vorzugsweise wasserunlöslich, das heißt, sie lösen sich zu weniger als 2 Gewichtsprozent, vorzugsweise weniger als 1 Gewichtsprozent, in Wasser bei Raumtemperatur (20°C).

Vorzugsweise verwendet man diese Polymere in einer gesamten Konzentration von 0.2 Gew.-% bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 0.5 Gew.-% bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0.5 Gew.-% bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0.5 Gew.-% bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 1 Gew.-% bis 5 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung. Bevorzugt sind Polycaprolacton, Äthylen/Acrylsäure Copolymere und Äthylen/Vinylalkohol Copolymere.

Stabilisatoren sind beispielsweise an sich bekannte Antioxydantien, UV-Absorber oder UV-Quencher oder Bakterizide oder Fungizide und werden in an sich bekannten Mengen verwendet.

Flammschutzmittel sind beispielsweise Phosphor, Schwefel oder Halogen enthaltende Verbindungen, oder Mischungen derselben. Solche Flammschutzmittel sind an sich bekannt. Diese Flammschutzmittel sind vorzugsweise anwesend in Mengen von 0.1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 1 to 6 Gew.-%, und meist bevorzugt von 2 to 4 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung. Meist bevorzugte Flammschutzmittel sind Guanidin-phosphat, Ammonium-polyphosphat, Äthylendiaminpolyphosphat (gegebenenfalls zusammen mit Dinatrium-orthophosphat), Guanidin-sulphat und/oder Ammonium-sulphat. Diese werden in den angegebenen Mengen eingesetzt. Geeignete Flammschutzmittel für die erfindungsgemäße Zusammensetzung sind im weiteren auch Aluminium-trihydrat; Aluminium-acetylacetonat; Aluminiumacetat; Natrium-Aluminium-hydroxy-carbonat; Magnesium-Aluminium-hydroxy-carbonat; Magnesium-hydroxid; Zink-borat; Ammonium-pentaborat; Borsäure; und Natriumtetraborat. Diese genannten Flammschutzmittel verwendet man vorzugsweise in Mengen von 1 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 3 bis 10 Gew.-%.

Als Farbstoffe werden vorzugsweise an sich bekannte bioabbaubare Farbstoffe in an sich bekannter Menge eingesetzt.

Nukleierungsmittel sind beispielsweise Magnesium-silikate (micro talcum) mit einer Teilchengröße von ca. 0.1 bis 5 Mikron, welche in Mengen von 1 bis 3 Gew.-%, vorzugsweise von 0.1 bis 0.5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, verwendet werden.

Für die Herstellung der erfindungsgemäßen geformten Gegenstände können die Ausgangsmaterialien der Komponenten (i) und (ii) miteinander vorgemischt und, vorzugsweise in einem Extruder, aus einer Schmelze zu einem Granulat verarbeitet werden. Das erhaltene Granulat wird dann mit der Komponente (iii) sowie den gegebenenfalls anwesenden Verbindungen der Komponente (iv) in einem Mischer gemischt und durch Erwärmen, beispielsweise in einem Extruder oder einer Spritzgußmaschine, in eine Schmelze überführt, welche dann zu geformten Gegenständen, wie beispielsweise Granulaten oder zu andern spritzgegossenen oder extrudierten Artikeln verarbeitet werden kann. Es ist aber auch möglich, die einzelnen Komponenten in beliebiger Reihenfolge miteinander zu vermischen und zu verarbeiten.

So können die Komponenten (i), (ii), (iii) und die Verbindungen der gegebenenfalls anwesenden Komponente (iv) direkt zusammen vermischt und wie angegeben zu Granulaten oder geformten Gegenständen verarbeitet werden. Insbesondere bevorzugt ist ein Verfahren, worin die Komponenten (i), (ii) und gegebenenfalls (iii) und/oder (iv) zusammen mit der notwendigen Menge trockenem oder wäßrigem Alkali gemischt und erhitzt werden, so daß der erfindungsgemäß bezüglich des Proteins gewünschte pH-Wert in situ erzeugt wird. Die notwendige Menge an wäßrigem Alkali kann auch dem Extruder direkt am Anfang des Schmelzprozesses zugeführt werden. Der Extruder kann ein Einschneckenextruder oder Zweischnellenextruder sein. Dabei ist im Verarbeitungsverfahren im Extruder der Wassergehalt der Ausgangsmischung anfänglich vorzugsweise etwa 30—40 Gew.-% bezogen auf das Gewicht der gesamten Mischung, wobei der Wassergehalt im Verfahren, und jedenfalls kurz bevor die geschmolzene Mischung aus dem Extruder austritt, auf ca. 18—22 Gew.-% gesenkt wird.

Der Wassergehalt der Ausgangsmischung kann aber auch niedriger sein. Die während der Extrusion verwendeten Drucke sind an sich bekannt. Der Mindestdruck ist mindestens so hoch wie der Wasserdampfdruck bei der verwendeten Verfahrenstemperatur, so daß im Extruder selbst keine Verdampfung des Wassers auftritt.

Üblicherweise verwendete Drucke liegen bei $5 \text{ bis } 50 \times 10^5 \text{ N/m}^2$. Die Verfahrenstemperatur liegt segmentabhängig anfänglich bei Raumtemperatur, wobei die Mischung dann im Extruder auf Temperaturen im Bereich von 100°C bis 220°C , vorzugsweise im Bereich von 120°C bis 160°C , erhitzt wird, wobei die Zusammensetzung in eine Schmelze übergeht. Die heiße und unter Überdruck stehende Schmelze wird nun vor ihrem Austritt aus dem Extruder auf 100°C bis 120°C abgekühlt. Die aus dem Extruder austretende Schmelze wird vorzugsweise sofort nach dem Austritt durch eine Schneideeinrichtung in kleine Segmente zu einem Granulat geschnitten. Dieses Granulat kann nun gegebenenfalls verpackt, verschickt und dann in einer zweiten Stufe mittels eines Extruders, einer Spritzgußmaschine oder einer andern geeigneten Einrichtung in an sich bekannter Weise zu andern geformten Gegenständen verarbeitet werden.

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung kann grundsätzlich wie herkömmliche thermoplastische Materialien gemäß den herkömmlichen Verfahren verarbeitet werden, unter Verwendung beispielsweise einer herkömmlichen Vorrichtung, welche geeignet ist für Spritzgießen, Blasformen, Extrudieren und Coextrudieren (Stab-, Rohr- und Filmextrudieren) oder Preßformen, um an sich bekannte Gegenstände herzustellen. Diese Artikel umfassen beispielsweise Flaschen, Folien, Filme, Verpackungsmaterialien, Rohre, Stäbe, laminierte Filme, Säcke, Beutel, Becher, pharmazeutische Kapseln, Granulate oder Pulver. Bevorzugt werden mit der erfindungsgemäßen Zusammensetzung Kerzenbecher oder schüttfähige geschäumte Verpackungsmaterialien hergestellt. Kerzenbecher, welche vorzugsweise ein Flammenschutzmittel enthalten, werden vorzugsweise gemäß den oben angegebenen Bedingungen durch Spritzgießen hergestellt.

Geschäumte Verpackungsmaterialien auf der Basis von Stärke sind bekannt. Schüttfähige geschäumte Verpackungsmaterialien werden heute aus verschiedenen Materialien und in unterschiedlichsten Formen hergestellt. Im Vergleich zu den bekannten Verfahren ergibt die erfindungsgemäße Zusammensetzung bei der Herstellung des erfindungsgemäßen biologisch abbaubaren geschäumten Verpackungsmaterials die eingangs bereits genannten Vorteile. Als Folge der möglichen niedrigen Verarbeitungstemperatur kann im weiteren dem Ausgangsprodukt ein Verschäumungsmittel zugesetzt und ein Granulat hergestellt werden, welches dieses Verschäumungsmittel in weitgehend unveränderter Form enthält, so daß das Granulat erst in einer zweiten Stufe verschäumt werden kann. Mittels des zweistufigen Verschäumens können dann aus dem Granulat nicht nur kleinstückige schüttbare Teile sondern auch größere und kompakte Formen hergestellt werden.

In diesem Sinne betrifft die vorliegende Erfindung auch ein geschäumtes Verpackungsmaterial, welches durch Erhitzen und Schmelzen der erfindungsgemäßen Zusammensetzung und anschließendem verschäumen der Schmelze erhalten wurde. Die vorliegende Erfindung betrifft im weiteren ein verschäumbares Granulat, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß dieses auf einer erfindungsgemäßen Stärke/Protein Zusammensetzung besteht.

Verschäumungsmittel sind an sich bekannt, wie zum Beispiel eine Kombination von Natriumbikarbonat mit Zitronensäure und ähnliche kommerziell erhältliche Verschäumungsmittel. Es ist auch möglich gasförmiges Kohlendioxid direkt der im Extruder geschmolzenen Zusammensetzung zuzusetzen. Das Verschäumungsmittel setzt man vorzugsweise in einer Konzentration von 0.1 bis 0.2 Gew.-% zu. Die technische Herstellung solcher Schäume ist an sich bekannt.

Es ist auch möglich, in einem ersten Schritt ein Granulat herzustellen, welches alle notwendigen Komponenten der Zusammensetzung enthält und welches in einem zweiten Schritt expandiert werden kann. Für dieses Verfahren können die oben angegebenen Methoden verwendet werden. In einer Verfahrensvariante werden beispielsweise die Ausgangsmaterialien der Komponenten (i), (ii), (iii) und (iv) in einem Mischer vorgemischt und anschließend in einem Extruder verarbeitet. Dieser Extruder ist, wie bereits beschrieben, ein Einschneckenextruder oder Zweischnellenextruder.

Dabei ist im Verarbeitungsverfahren der Wassergehalt der Ausgangsmischung anfänglich vorzugsweise etwa 30—40 Gew.-% bezogen auf das Gewicht der gesamten Mischung, wobei der Wassergehalt im Verfahren, und jedenfalls kurz bevor die geschmolzene Mischung aus dem Extruder austritt, auf ca. 20—30 Gew.-% gesenkt wird. Der Wassergehalt der Ausgangsmischung kann aber auch niedriger sein. Die während der Extrusion

verwendeten Drucke wurden oben beschrieben. Vor dem Austritt aus der Düse wird die Temperatur vorzugsweise auf unter 110°C, vorzugsweise auf unter 100°C, gesenkt. Die heiße und unter Überdruck stehende Schmelze tritt nun durch eine Düse oder mehrere Düsen, welche sich am Kopfende des Extruders befinden, aus dem Extruder. Durch die Druckentspannung verdampft infolge der relativ niederen Temperatur nur ein kleiner Teil des vorhandenen Wassers, wobei ebenso das gegebenenfalls vorhandene zusätzliche Verschäumungsmittel infolge der niedrigen Verfahrenstemperatur nicht expandiert, bzw. sich kein oder nur wenig Kohlendioxid entwickelt. Die aus dem Extruder austretende Schmelze kann mit einer Schneideeinrichtung in ein Granulat geschnitten werden. Dieses Granulat kann nun gegebenenfalls verpackt, verschickt und dann in einer zweiten Stufe mittels eines Extruders oder einer andern geeigneten Einrichtung zu größeren kompakteren Formen oder zu schüttbarem Verpackungsmaterial verschäumt werden. Beträgt die Temperatur am Ausgang des Extruders 120°C oder mehr, so entsteht direkt ein geschäumtes Produkt. In diesem Sinne beträgt die vorliegende Erfindung auch ein verschäumbares Granulat welches aus einer Zusammensetzung gemäß der vorliegenden Erfindung hergestellt ist.

Beispiel 1

a) In einem Mischer werden (Versuch a1:) 3,5 kg und (Versuch a2:) 7 kg handelsübliche Gelatine (150 bloom, isoelektrischer Punkt bei pH 4,9) mit 70 kg Maisstärke mit einem Wassergehalt von 16 Gew.-%, sowie mit 1 kg Natriumstearat vermischt. Nach Bedarf wird der Mischung 0,6 kg eines hydrierten Fettes (als Schmiermittel/Entformungsmittel) sowie 0,25 kg Lecithin als Fließhilfsmittel zugesetzt. Der Wassergehalt der erhaltenen Mischung wird auf 35 Gew.-% eingestellt. Die erhaltene Mischung wird anschließend in einem Extruder auf 160°C erhitzt, wobei die durchschnittliche Verweilzeit je nach der Drehzahl der Schnecke, deren Form und dem angewendeten Druck zwischen 40 und 70 Sekunden liegt. Durch das Entfernen von Wasser aus der geschmolzenen Mischung beträgt der Wassergehalt vor der Austrittsdüse des Extruders noch 20 Gew.-%. Die Temperatur der Schmelze vor dem Austritt aus der Düse am Ende des Extruders beträgt 120°C. Die Austrittsdüse am Ende des Extruders hat einen Durchmesser von 3 mm. Der extrudierte Strang wird direkt am Düsenaustritt mit einem rotierenden Messer abgeschnitten, wobei ein Granulat erhalten wird.

b) Jeweils 50 kg des erhaltenen Granulats erhalten nach den Versuchen a1 und a2 werden mit 12,5 kg vorplastifiziertem Polyvinylalkohol (Versuch b1:) mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von etwa 60'000 und einem Hydrolysegrad von etwa 87—89 Mol-% und (Versuch b2:) mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 108'000 und einem Hydrolysegrad von 98—99 Mol-%, sowie jeweils mit 1 kg Glycerin und 1 kg Polyäthylenglykol (durchschnittliches Molekulargewicht ca. 1500) gemischt. Der Wassergehalt wird auf 25 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung eingestellt. Diese Mischung wird in einem Extruder (co-rotierender Zweischnellenextruder) auf 160°C erhitzt bei einer mittleren Verweilzeit von 110 Sekunden und einem Mindestdruck, der die Bildung von Wasserdampf im Extruder verhindert. Vor dem Austritt der geschmolzenen Zusammensetzung aus dem Extruder wird der Wassergehalt auf 21 Gew.-% und die Temperatur auf 120°C eingestellt. Die austretende Schmelze wird mit einem rotierenden Messer granuliert. Das erhaltene Granulat wird nun in einem weiteren Schritt zu Kerzenbechern in an sich bekannter Weise im Spritzguß verarbeitet sowie (unter Zumischung eines Verschäumungsmittels) zu Schäumen, in an sich bekannter Weise verschäumt. Für die Herstellung von Kerzenbechern wird das in diesem Beispiel 1, Teil b) erhaltene Granulat vorzugsweise noch mit einem Flammenschutzmittel in eine Menge von etwa 2—3 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung, vermischt.

Beispiel 2

Beispiel 1 wird wiederholt mit dem Unterschied, daß (i) die Gelatine durch ein Gelatine-Natriumsalz mit einem pH von 6,5 ersetzt und (ii) alle in Beispiel 1 genannten Komponenten in einem Schritt miteinander in einem Mischer vorgemischt werden. Aus der erhaltenen Mischung wird nun analog zu den Bedingungen des Beispiels 1, Abschnitt b) in einem Schritt ein Granulat hergestellt, welches zu Spritzgußartikeln, insbesondere Kerzenbechern, unter üblichen Spritzguß-Bedingungen verarbeitet wird.

Beispiel 3

Beispiel 1 wird wiederholt, mit dem Unterschied, daß der Mischung die entsprechende Menge an wäbrig ein Natriumhydroxid zugesetzt wird, so daß in der Mischung ein pH-Wert von 6,8 erzeugt wird. Die Mischung wird dann extrudiert analog zu Beispiel 1 und anschließend zu Kerzenbechern und zu schüttbarem Verpackungsmaterial verarbeitet.

Unter dem Begriff "Kerzenbecher" gemäß der vorliegenden Erfindung sind alle Arten der bekannten Kerzenbecher zu verstehen, wie zum Beispiel Teelichthüllen, Opferlichthüllen und Kerzenbecher für größere Kerzen, mit einer Brenndauer von bis zu einigen Tagen, wie beispielsweise Grabkerzen. Für Teelichte, welche in der Regel einige Stunden (etwa 4 Stunden) brennen, werden neben Glasbehältern, praktisch nur Hüllen aus Aluminium verwendet. Auch für größere Kerzen, welche zum Beispiel etwa 24 Stunden und mehr brennen, werden zum Teil metallische Behälter verwendet. Es hat sich nun überraschenderweise gezeigt, daß Kerzen gleicher Größe, beispielsweise Teelichte, in Bechern (Hüllen), welche aus einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung hergestellt sind, länger brennen als in Aluminiumbechern. Dieser überraschende Effekt bewirkt einen verminderten Wachsverbrauch bei gleicher Brenndauer und ist somit auch für den Schutz der Umwelt von Bedeutung.

Als weitere überraschende Eigenschaft hat sich gezeigt, daß es ohne weiteres möglich ist, eine brennende Teelichtkerze in einem Teelichtbecher der vorliegenden Erfindung mit der Hand zu berühren und zu bewegen,

während dies infolge der hohen Temperatur einer metallischen Teelichthülle nicht möglich ist.

Beispiel 4

- 5 Die folgenden Zusammensetzungen werden jeweils analog zu den Beispielen 1, 2 und 3 verarbeitet und zu Fertigprodukten (Kerzenbechern) weiter verarbeitet.

Tabelle 1

Beispiel Nr.	Gelatine	Stärke	PVOH	Polymer
4a	1.5%	66.5%	10%	.-
4b	2.5%	50.5%	25%	.-
4c	10%	38.0%	30%	.-
4d	15%	46%	17%	.-
4e	21%	39%	18%	.-
4f	5%	45%	16%	PCL, 12%
4g	8.5%	47.5%	6%	PCL, 16%
4h	10%	47.5%	18%	EAA, 2.5%
4i	20%	39%	14%	PCL, 5%

Gelatine = (i) kommerzielle Gelatine oder (ii) Gelatine-Natriumsalz mit einem p_H von jeweils 6.0 oder 6.8

PCL = Polycaprolacton

EAA = Äthylen/Acrylsäure-Copolymer, Acrylsäuregehalt von 10 Mol%

PVOH = Polyvinylalkohol, Molekulargewicht ca. 60'000,
Hydrolysegrad: 87 Mol%

EVOH = Äthylen/Vinylalkohol-Copolymer, Äthylengehalt: 28 Mol%
gesamte Mischung = 100%

Wassergehalt am Extruderaustritt: 22.0%

Patentansprüche

1. Biologisch abbaubare Zusammensetzung, dadurch gekennzeichnet, daß diese die folgenden Bestandteile enthält: (i) eine Stärke mit einem Wassergehalt von 5 Gew.-% bis 40 Gew.-%; (ii) ein Protein, welches einen p_H -Wert vom 7 oder weniger als 7 aufweist; wobei das Gewichtsverhältnis des trockenen Proteins zur trockenen Stärke 0.05 : 99.95 bis 40 : 60, vorzugsweise 0.05 : 99.95 bis 25 : 75 beträgt und (iii) ein Alkenolpolymer in der Form eines partiell hydrolysierten Polyvinylacetats mit einem Hydrolysegrad von mindestens 65 Mol-%, wobei das Alkenolpolymer in einer Konzentration von 5—50 Gew.-%, vorzugsweise von 10—30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, anwesend ist; und (iv) gegebenenfalls ein oder mehrere Stoffe ausgewählt aus der Gruppe umfassend Füllstoffe, Gleitmittel, Plastifizierungsmittel, synthetische thermoplastische Polymere, Stabilisatoren, Flammenschutzmittel, Nukleierungsmittel, Farbstoffe, Pigmente, Verschäumungsmittel und deren Mischungen.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, worin diese als pulverige Mischung, als Granulat, als Schmelze oder als ein daraus hergestellter Gegenstand vorliegt.

3. Zusammensetzung nach den Ansprüchen 1 oder 2, worin die Stärke eine pflanzliche Stärke darstellt, welche aus Kartoffeln, Weizen, Mais, Hafer, Reis oder einer andern Stärke enthaltenden Pflanze gewonnen wurde.

4. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 oder 2, worin die Stärke einen Stärkeester, vorzugsweise ein Stärkeacetate, darstellt, worin der Substitutionsgrad des Stärkederivats den Wert von 0.05 nicht übersteigt.
5. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, worin das Protein der Komponente (ii) vorzugsweise eine pflanzliche oder tierische Gelatine darstellt.
6. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, worin das Gewichtsverhältnis des trockenen Proteins zur trockenen Stärke von 1 : 99 bis 20 : 80, vorzugsweise 1 : 99 bis 9.5 : 90.5, vorzugsweise 1 : 99 bis 8.5 : 91.5, und insbesondere 3 : 97 bis 5 : 95 beträgt.
7. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, worin das hydrolysierte Polyvinylacetate einen Hydrolysierungsgrad von 65 bis 100 Mol-%, vorzugsweise 75—99 Mol-%, vorzugsweise 87—99 Mol-% aufweist und das Molekulargewicht 15'000 bis 240'000, vorzugsweise 15'000 bis 180'000, und vorzugsweise 40'000 bis 110'000 beträgt, wobei das Alkenolpolymere vorzugsweise in einer Konzentration von 5—40 Gew.-%, vorzugsweise von 5 bis 35% und vorzugsweise von 10—25 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, anwesend ist.
8. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, worin das synthetische thermoplastische Polymere ausgewählt ist aus der Gruppe der Polyolefine, vorzugsweise Polyäthylen oder Polypropylen; Polyvinylacetate und partiell hydrolysierte Polyvinylacetate; Polystyrol; Polyacrylsäureester; Polymethacrylsäureester; thermoplastische Polykondensate, vorzugsweise Polyester und Polyamide; Alkylen/Acrylsäure-Copolymere oder Alkylen/Methacrylsäure-Copolymere, vorzugsweise Äthylen/Acrylsäure-Copolymere; Alkylen/Maleinanhydrid-Copolymere; und Alkylen/-Vinylalkohol-Copolymere.
9. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, worin das Polymer ein Polylactone, vorzugsweise Polycaprolacton oder Äthylen/Acrylsäure-Copolymere in welcher die Carboxylgruppenteilweise in Salzform, vorzugsweise als Alkalisalz, vorliegen können, oder ein Äthylen/Vinylalkohol-Copolymer, vorzugsweise mit einem Vinylalkoholanteil von mindestens 50 Mol-%, vorzugsweise mindestens 58 Mol-%, darstellt.
10. Zusammensetzung nach einem der Patentansprüche 1 bis 9, worin das Flammenschutzmittel ausgewählt ist aus Phosphor, Schwefel oder Halogen enthaltenden Verbindungen, oder Mischungen derselben, vorzugsweise Aluminium-trihydrat; Aluminium-acetylacetonat; Aluminium-acetat; Natrium-Aluminium-hydroxycarbonat; Magnesium-Aluminium-hydroxy-carbonat; Magnesium-hydroxid; Zink-borat; Ammonium-pentaborat; Borsäure; und Natrium-tetraborat, Guanidin-phosphat, Ammonium-polyphosphat, Äthylendiamin-polyphosphat, gegebenenfalls zusammen mit Dinatrium-orthophosphat, Guanidin-sulphat und/oder Ammonium-sulphat.
11. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 10, worin diese mittels Spritzgießen, Blasformen, Extrudieren, Coextrudieren oder Preßformen, zu geformten Gegenständen verarbeitet wurde.
12. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 11, in der Form als Flaschen, Folien, Filme, Verpackungsmaterialien, Rohre, Stäbe, laminierte Filme, Säcke, Beutel, Becher, pharmazeutische Kapseln, Granulate, Pulver, Kerzenbecher oder schüttfähige geschäumte Verpackungsmaterialien.
13. Zusammensetzung nach einer der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß diese ein verschäumbares Granulat darstellt.

- Leerseite -

This Page Blank (uspto)